

C₆₀ フラーレンに内包された Li⁺イオンの回転運動

C₆₀ フラーレンはサッカーボールの形状をしており、内部に半径 2 Å の空隙があります。1990 年以降、この空間に原子や小さい分子を閉じ込めた内包フラーレンの合成が盛んに行われてきました。しかし、その多くは合成収率が低く、構造や物性に関する理解はあまり進んでいませんでした。そのような中で、2010 年に仙台のベンチャー企業(イデア・インターナショナル社)と東北大学が協力して、C₆₀ にリチウムのプラズマを照射することで、Li⁺イオンを内包したフラーレンを合成することに成功しました。画期的だったのは、合成プロセスを最適化させることで mg オーダーの合成が可能になり、物性研究への道が開かれたことでした。また、リチウムが(原子ではなく)正イオンとして C₆₀ に内包されていることも興味深く、化合物としては負イオンを添加した「塩」の形で単離されました。

私たちは、このリチウムイオン内包フラーレン(Li⁺@C₆₀)における Li⁺イオンのダイナミクスに注目しました。Li⁺イオンが C₆₀ の内部空間に浮かんでいるため、温度や外部からの相互作用の変化に依存して大きく運動様式が変わると期待したからです。この研究では、負イオンが PF₆⁻である [Li⁺@C₆₀](PF₆⁻) 結晶のテラヘルツ分光測定(0.5 – 4.0 THz, 4 – 300 K)を行いました。テラヘルツ分光法では、振動分光法としてよく使われる中赤外分光法に比べて 2 桁ほど低い周波数のスペクトルを得ることができ、「柔らかい」分子振動が観測されます。今回のケースでは、C₆₀ ケージ内の Li⁺イオンの比較的自由的な運動が観測されると期待しました。なお、周波数 1 THz は波数 33 cm⁻¹ に相当します。

Fig. 1 に 300 K におけるテラヘルツ吸収スペクトルを示します。1.2 THz にブロードなピークが、2.3 THz には鋭いピークが見られます。結晶性の異なる試料の測定などから、私たちは 1.2 THz のピークを Li⁺イオンの運動に、2.3 THz のピークを格子振動にそれぞれ帰属しました。Fig. 2 に、それぞれのピークの温度変化を示します。120 K を境に大きく傾向が変わることから、温度域を分けて示しています。1.2 THz のピークに注目すると、300 K から温度を下げていくとピークが低周波数側にシフトしていくことがわかります(Fig. 2 (a))。これは一般的な分子内振動モードが示す傾向とは逆方向です。そして 120 K 以下でピーク強度が劇的に小さくなります(Fig. 2 (b))。一方、2.3 THz のピークを見ると、このピークは温度降下とともにピークが高周波数側にシフトします(Fig. 2 (c))。そして 120 K 以下では新たな小さなピークが 2.2 THz に(30 K 以下では 2.65 THz 付近にも)現れます(Fig. 2 (d))。これは 300 K で観測されていた 1.2 THz の Li⁺イオンの運動モードが 120 K 以下で 2.2 THz のモードに入れ替わったことを示唆します。

これらのスペクトルの解釈には、先行して行われた結晶構造解析の研究結果が役に立ちます(S. Aoyagi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3377 (2012))。この研究によると、Li⁺イオンは 150 K 以上で C₆₀ ケージ内の半径 1.5 Å の球殻面上に分布しており、100 K 以下で 2 箇所 to 秩序化するとされています。そこで、300 K では Li⁺イオンが半径 1.5 Å の球殻面を自由回転していると考え、その回転スペクトルを計算すると Fig. 1 の挿入図のようになりました。熱励起により複数の回転準位への占有が可能のため多数の吸収スペクトル線が現れており、その包絡線は実験値とよく似ていることがわかります。さらに同じモデルで低温のスペクトルを計算すると、温度降下とともに包絡線が低周波数側にシフトすることも確認され、実験結果と一致しました。しかし、この自由回転モデルでは 120 K 付近の変化は説明できません。そこで、Fig. 3 のようにポテンシャルの 2 箇所が他より少しだけ低いエネルギースキームを仮定すると、うまくスペクトルの温度変化を説明することができ

ました。つまり、温度が高いときは回転準位が十分占有されているため 1.2 THz 付近に回転スペクトルが観測されていたが、低温になると基底の(回転的)振動準位の占有率が大きくなり、2.2 THz の振動ピークが大きくなったというわけです。

本研究は、理化学研究所、東北大学、アイデア・インターナショナル社との共同研究です。

(鈴木 晴)

発表

H. Suzuki, M. Ishida, M. Yamashita, C. Otani, K. Kawachi, Y. Kasama, and E. Kwon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 31384 (2016).

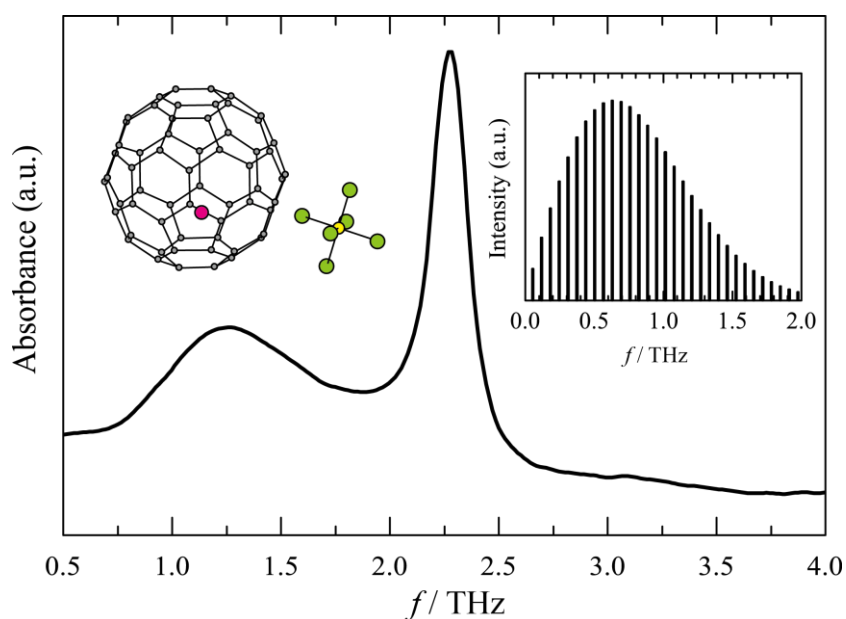


Fig. 1. THz spectrum of a $[\text{Li}^+@C_{60}](\text{PF}_6^-)$ crystal at 300 K. The inset is the calculated rotational spectrum for the Li^+ ion, where Li^+ ions are assumed to rotate freely in the C_{60} cage with radius of 1.5 Å.

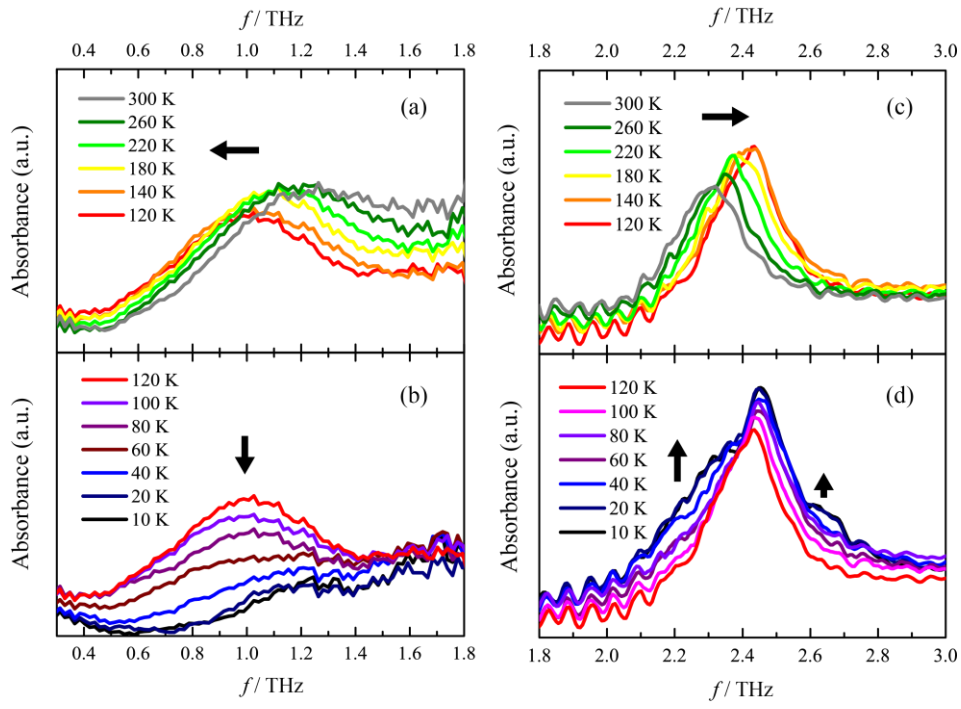


Fig. 2. Temperature variations in THz spectra (a) (c) between 120 and 300 K, and (b) (d) between 10 and 120 K.

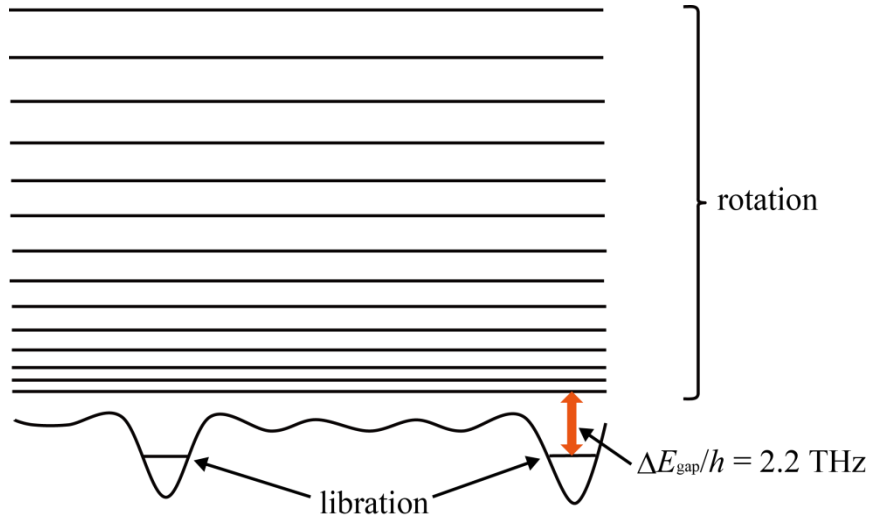


Fig. 3. A schematic energy diagram proposed to explain the terahertz absorption spectra. Two doubly degenerate librational levels exist beneath the free-rotational levels by $\Delta E_{\text{gap}}/h = 2.2 \text{ THz}$.